

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 62-105917
(43)Date of publication of application : 16.05.1987

(51)Int.Cl. C01B 33/28
B01J 29/04
C07C 1/20
C07C 11/02

(21)Application number : 60-245435 (71)Applicant : AGENCY OF IND SCIENCE & TECHNOL
(22)Date of filing : 01.11.1985 (72)Inventor : KAWAMURA YOSHINARI
KONO YASUO
OKADO HIDEO
SHIN SHIGEMITSU
TAKATANI HARUO

(54) ALKALINE EARTH METAL-CONTAINING ALUMINOBOROSILICATE, PRODUCTION THEREOF AND PRODUCTION OF LOWER OLEFIN USING SAID ALUMINOBOROSILICATE AS CATALYST

(57)Abstract:

PURPOSE: To produce the titled novel catalyst, capable of efficiently producing a lower olefin and having a specific X-ray diffraction pattern, by adding a boron source and alkaline earth metal source to a silica source, alumina source and alkali metal source to give a specific composition, and subjecting the mixture to hydrothermal reaction.

CONSTITUTION: Raw materials are mixed so as to satisfy composition of 12W3,000 molar ratio (SiO₂/Al₂O₃), 1W1,000 molar ratio (SiO₂/B₂O₃), 0.02W10 molar ratio (OH⁻/SiO₂), 1W2,000 molar ratio (H₂O/SiO₂), 0.01W3 molar ratio (terapropylammonium/SiO₂) and 0.03W300 atomic ratio (alkaline earth metal/Al). The resultant mixture is then stirred while heating at about 80W300° C for about 1W200hr and subjected to hydrothermal reaction to produce the aimed alkaline earth metal-containing aluminoborosilicate, having the composition expressed by the formula (M1 is alkali metal and/or hydrogen atom; M2 is alkaline earth metal; a is 0W2; b is 0.1W100; c is 12W3,000; n is 0W30) and having an X-ray diffraction pattern shown in the table.

2θ (°)	Intensity
11.7	100
12.1	100
12.5	100
12.9	100
13.3	100
13.7	100
14.1	100
14.5	100
14.9	100
15.3	100
15.7	100
16.1	100
16.5	100
16.9	100
17.3	100
17.7	100
18.1	100
18.5	100
18.9	100
19.3	100
19.7	100
20.1	100
20.5	100
20.9	100
21.3	100
21.7	100
22.1	100
22.5	100
22.9	100
23.3	100
23.7	100
24.1	100
24.5	100
24.9	100
25.3	100
25.7	100
26.1	100
26.5	100
26.9	100
27.3	100
27.7	100
28.1	100
28.5	100
28.9	100
29.3	100
29.7	100
30.1	100
30.5	100
30.9	100
31.3	100
31.7	100
32.1	100
32.5	100
32.9	100
33.3	100
33.7	100
34.1	100
34.5	100
34.9	100
35.3	100
35.7	100
36.1	100
36.5	100
36.9	100
37.3	100
37.7	100
38.1	100
38.5	100
38.9	100
39.3	100
39.7	100
40.1	100
40.5	100
40.9	100
41.3	100
41.7	100
42.1	100
42.5	100
42.9	100
43.3	100
43.7	100
44.1	100
44.5	100
44.9	100
45.3	100
45.7	100
46.1	100
46.5	100
46.9	100
47.3	100
47.7	100
48.1	100
48.5	100
48.9	100
49.3	100
49.7	100
50.1	100
50.5	100
50.9	100
51.3	100
51.7	100
52.1	100
52.5	100
52.9	100
53.3	100
53.7	100
54.1	100
54.5	100
54.9	100
55.3	100
55.7	100
56.1	100
56.5	100
56.9	100
57.3	100
57.7	100
58.1	100
58.5	100
58.9	100
59.3	100
59.7	100
60.1	100
60.5	100
60.9	100
61.3	100
61.7	100
62.1	100
62.5	100
62.9	100
63.3	100
63.7	100
64.1	100
64.5	100
64.9	100
65.3	100
65.7	100
66.1	100
66.5	100
66.9	100
67.3	100
67.7	100
68.1	100
68.5	100
68.9	100
69.3	100
69.7	100
70.1	100
70.5	100
70.9	100
71.3	100
71.7	100
72.1	100
72.5	100
72.9	100
73.3	100
73.7	100
74.1	100
74.5	100
74.9	100
75.3	100
75.7	100
76.1	100
76.5	100
76.9	100
77.3	100
77.7	100
78.1	100
78.5	100
78.9	100
79.3	100
79.7	100
80.1	100
80.5	100
80.9	100
81.3	100
81.7	100
82.1	100
82.5	100
82.9	100
83.3	100
83.7	100
84.1	100
84.5	100
84.9	100
85.3	100
85.7	100
86.1	100
86.5	100
86.9	100
87.3	100
87.7	100
88.1	100
88.5	100
88.9	100
89.3	100
89.7	100
90.1	100
90.5	100
90.9	100
91.3	100
91.7	100
92.1	100
92.5	100
92.9	100
93.3	100
93.7	100
94.1	100
94.5	100
94.9	100
95.3	100
95.7	100
96.1	100
96.5	100
96.9	100
97.3	100
97.7	100
98.1	100
98.5	100
98.9	100
99.3	100
99.7	100
100.1	100

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

【物件名】

刊行物4

【添付書類】

21  075

刊行物4

③ 日本国特許庁(JP)

④ 特許出願公開

⑤ 公開特許公報(A)

昭62-105917

⑥ Int. Cl. ⁴	識別記号	庁内整理番号	⑦ 公開
C 01 B 33/28		B-6750-4G	昭和62年(1987)5月16日
B 01 J 29/04		6750-4G	
C 07 C 1/20		6692-4H	
11/02		6692-4H	審査請求 有 発明の数 3 (全21頁)

⑧ 発明の名称 アルカリ土類金属含有アルミノボロシリケート。その製造方法およびそれを触媒とする低分子オレフィンの製造方法

⑨ 特 願 昭60-245435

⑩ 出 願 昭60(1985)11月1日

⑪ 発 明 者	川 村 吉 成	茨城県筑波郡谷田部町東1丁目1番地	化学技術研究所内
⑫ 発 明 者	河 野 保 男	茨城県筑波郡谷田部町東1丁目1番地	化学技術研究所内
⑬ 発 明 者	岡 戸 秀 夫	茨城県筑波郡谷田部町東1丁目1番地	化学技術研究所内
⑭ 発 明 者	新 重 光	茨城県筑波郡谷田部町東1丁目1番地	化学技術研究所内
⑮ 発 明 者	高 谷 晴 生	茨城県筑波郡谷田部町東1丁目1番地	化学技術研究所内
⑯ 出 願 人	工業技術院		
⑰ 指定代理人	工業技術院 化学技術研究所長		

明 細 書

所予面開張d(A)

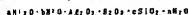
組 封 集 積

1. 発明の名称

アルカリ土類金属含有アルミノボロシリケート、その製造方法およびそれを触媒とする低分子オレフィンの製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 酸化物のモル比で表わした組成が、



(式中、Rはアルカリ金属および/または本素

原子、R'はアルカリ土類金属、aは0~2、

bは0.1~100、cは12~3500、dは0~35で

ある。)

で表わされ、かつ下記のX線回折パターンを有することを特徴とするアルカリ土類金属含有アルミノボロシリケート。

所予面開張d(A)

組 封 集 積

11.15 ± 0.15

強

3.65 ± 0.07

弱

10.81 ± 0.15

中

3.45 ± 0.05

中

7.42 ± 0.10

弱

3.20 ± 0.05

中

精製例 62-105917 (2)

精製例 62-105917 (2)

精製例 62-105917 (2)



(式中、 H^+ はアルカリ金属および/または水素

原子、 H^+ はアルカリ土類金属、 a は0~2、 b は0.1~100、 c は12~2000、 d は0~30である。)

で表わされ、かつ下記のX線回折パターンを有するアルカリ土類金属含有アルミノポロシリケートの製造方法。

(2) アルカリ土類金属がカルシウムまたはストロンチウムである特許請求の範囲第1項記載のアルカリ土類金属含有アルミノポロシリケート。

(3) b が0.1~10であり、かつ c が40~1000である特許請求の範囲第1項または第2項記載のアルカリ土類金属含有アルミノポロシリケート。

(4) $\text{SiO}_2/\text{H}_2\text{O}$ モル比が12~2000、 $\text{SiO}_2/\text{H}_2\text{O}$ モル比が1~1000、 OH^-/SiO_2 モル比が0.02~10、 $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ モル比が1~2000、テトラプロピルアンモニウム化合物/ SiO_2 モル比が0.01~3、アルカリ土類金属/ H_2O モル比が0.02~200の組成を満足する原料を80~250℃の温度で水角反応させることを特徴とする。酸化物のモル比で表わした組成が、

精製例 62-105917 (2)

精製例 62-105917 (2)

11.15 ± 0.15	微
10.01 ± 0.15	中
7.42 ± 0.10	微
6.70 ± 0.10	中
6.25 ± 0.10	中
5.87 ± 0.10	中
5.67 ± 0.10	中
5.58 ± 0.10	中
5.34 ± 0.10	中
5.00 ± 0.10	中
4.59 ± 0.10	中

精製例 62-105917 (2)

精製例 62-105917 (2)

4.34 ± 0.10	微
4.24 ± 0.10	中
3.88 ± 0.10	中
3.84 ± 0.07	微
3.81 ± 0.07	中
3.74 ± 0.07	中
3.70 ± 0.07	中
3.65 ± 0.07	微
3.45 ± 0.05	中
3.42 ± 0.05	中
3.39 ± 0.05	中
3.24 ± 0.05	中
3.04 ± 0.05	中
2.97 ± 0.05	中
2.01 ± 0.02	中
1.88 ± 0.02	中

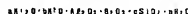
(5) アルカリ土類金属がカルシウムまたはストロンチウムである特許請求の範囲第6項記載の製造方法。

(6) b が0.1~10であり、かつ c が40~1000である特許請求の範囲第4項または第5項記載の製造方法。

(7) アルカリ土類金属/ H_2O モル比が0.1~8である特許請求の範囲第1項記載の製造方法。

(8) $\text{SiO}_2/\text{H}_2\text{O}$ モル比が1~100である特許請求の範囲第1項記載の製造方法。

(9) メタノールおよび/またはジメチルエタノールを反応で溶解して低級オレフィンを製造するに当たり、反応触媒として、酸化物のモル比で表わした組成が、



(式中、 H^+ はアルカリ金属および/または水素原子、 H^+ はアルカリ土類金属、 a は0~2、 b は0.1~100、 c は12~2000、 d は0~30である。)

で表わされ、かつ下記のX線回折パターンを有するアルカリ土類金属含有アルミノポロシリケートを用いることを特徴とする低級オレフィンの製造方法。

特開昭62-105917 (3)

電子線照射量 (A)	相対強度	電子線照射量 (A)	相対強度
11.15 ± 0.15	強	3.45 ± 0.05	弱
10.01 ± 0.15	中	3.42 ± 0.05	"
7.42 ± 0.10	弱	3.39 ± 0.05	"
6.78 ± 0.10	"	3.24 ± 0.05	"
6.35 ± 0.10	"	3.04 ± 0.05	"
5.97 ± 0.10	"	2.97 ± 0.05	"
5.67 ± 0.10	"	2.81 ± 0.02	"
5.58 ± 0.10	"	1.98 ± 0.02	"
5.34 ± 0.10	"		
5.00 ± 0.10	"		
4.58 ± 0.10	"		
4.34 ± 0.10	"		
4.24 ± 0.10	"		
3.88 ± 0.10	"		
3.84 ± 0.07	強		
3.81 ± 0.07	中		
3.74 ± 0.07	"		
3.70 ± 0.07	"		
3.65 ± 0.07	弱		

(10) アルカリ土類金属がカルシウムまたはストロンチウムである特許請求の範囲第9項記載の低級オレフィンの製造方法。

(11) もが9.8〜10であり、かつCが40〜1000である特許請求の範囲第9項または第10項記載の低級オレフィンの製造方法。

(12) SiO₂/R₂O₂モル比が80〜1000である特許請求の範囲第9項記載の低級オレフィンの製造方法。

3. 発明の詳細な説明
【産業上の利用分野】

本発明は新規なアルカリ土類金属含有アルミノボロシリケート（以下、単にゼオライトまたはアルミノボロシリケートと記す場合がある）、その製造方法およびそれを触媒とする低級オレフィンの製造方法に関し、詳しくは各種の化学反応所の触媒、特にエチレン、プロピレン等の低級オレフィン製造用の触媒として有効に利用することのできる新規な構造の微細晶ゼオライト、その触媒のよい製造方法およびこの新規な構造の微細晶ゼオライトを用いて低級オレフィンを触媒より製造する方法に関する。

本発明のアルミノボロシリケートは従来公知のゼオライト触媒に比べて高いSiO₂/Al₂O₃比を有し、微細品でしかも高いアルカリ土類金属含量を有するものであって、このアルカリ土類金属の少なくとも一価はイオン交換法によって塩化物に他のイオンに交換されえ。そしてこの高いアルカリ土類金属含量は通常のイオン交換法によっては導入されえない。

本発明のアルミノボロシリケートの製造方法の

特徴はアルミノボロシリケート製品製造時にアルミノボロシリケート製造用原料の一部として予め赤ウツ酸およびアルカリ土類金属塩を存在させておく点にある。

さらに本発明の低級オレフィンの製造方法はメタノールおよび/またはジメチルエーテルを溶媒で原料中に上記のアルミノボロシリケートと接触させることからなるO₂-C₄低級オレフィンの製造に関するものであり、CO及びCO₂への分解が少なく低級オレフィンが高選択率で得られ、パラフィン、芳香族の生成が少なく触媒上へのカーボン析出が抑制され高温でも触媒活性の低下、触媒の劣化をもたらさない。

近年石油資源の供給に心配がもたれ、特に資源では海外に依存する事が35%を超える現状にあっては、石炭、天然ガスの有効利用が重要な課題となっており、メタン、CO等から得られるメタノールからオレフィン、パラフィン、芳香族等の有機化合物の工業的合成法の確立が求められている。本発明はこの要求に応えるものである。

特開明 62-105917 (4)

〔従来の技術および発明が解決しようとする問題点〕

従来、各種の結晶性アルミノシリケートが知られているが、それらの中、結晶性アルミノシリケートゼオライトは最も代表的なものである。結晶性アルミノシリケートゼオライトは実用に最も適すると共に、合成によっても得られ、一定の結晶構造を有し、結晶内に多数の空孔及びトンネルがあり、これによりある大きさまでの分子は吸着するが、それ以上のものは排阻するという特徴をもち、分子篩とも称される。空孔やトンネルによる細孔は結晶構造中で SiO_2 と Al_2O_3 が酸素を共有して結合する形態によって決まる。アルミニウムを含有する四面体の電気的陰性は通常アルカリ金属イオン、特にナトリウム及び／又はカリウムにより電気的中性に保たれている。

通常、結晶性アルミノシリケートゼオライトを製造するには、 SiO_2 、 Al_2O_3 、アルカリ金属イオンの各供体源及び水を原料の割合に混合し、常圧又は加圧下で水熱処理を行う方法が取られてい

る。また塩基として有機置換化合物ないしは無機リン化合物を用いる方法もあり、これによりさまざまな吸着性や触媒作用を持った各種のゼオライトが合成され、近年この種のゼオライトの合成が非常に盛んである。特にモービルオイル社によるZSM-5ゼオライトはテトラアルケルアンモニウム化合物、テトラアルケルアモニウム化合物、ピロリジン、エチレンジアミン、コリン等を用いて合成され、その特異な吸着性と触媒作用が注目されている。そのうち、ZSM-5は5～6Åの中間程度の大きさの細孔構造を有するため、選択的炭化水素及びわずかに裂分された炭化水素は吸着するが、高度に分断した炭化水素は吸着しない特性を有する。このZSM-5は通常 SiO_2 、 Al_2O_3 、アルカリ金属の各供体源、水及びテトラエーモプロピルアンモニウム化合物とからなる混合物を水熱処理することによって合成される（特開明62-43888号公報）。

メタノール及び／又はジメチルエーテルを反応させて炭化水素を得るための研究は近年非常に盛

んに行われている。この反応に用いる触媒は一般に固体酸と呼ばれるものが使用され、各種のゼオライト、ヘテロポリ酸等について多くの特許が出版されている。特に前述のモービルオイル社によるZSM-5はメタノールを原料にして、炭数数10までのガソリン成分を主成分とする炭化水素を合成するのに使われており、その触媒としての寿命も比較的に長く安定した活性を示す触媒であるが、エチレン、プロピレン等の低級オレフィンの選択率が低い。一方、同じくZSM-5は、同じ反応で、低級オレフィンを製造するための触媒として高いエチレン、プロピレンへの選択性を有するもの、高圧でカーボン生成による劣化が急激に起こり、実用性でない。

したがって、高温でのカーボン生成による活性劣化が抑制され、触媒寿命が長く、かつ低級オレフィンの選択性にすぐれた触媒は得られていないのが現状である。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明者は上記従来の問題点を解決するため鋭

意研究を重ねた。その結果、シリカ源、アルミナ源、アルカリ金属源等を含有する混合物の炭化水素時にホウ素およびアルカリ土類金属源を予め添加することにより、通常のイオン交換では達成されない多量のアルカリ土類金属を含有し、しかもホウ素で骨格置換した特定のX線回折パターンを有する新規な構造の微細結晶ゼオライトが得られ、かつこの微細結晶ゼオライトが上記従来の問題点を解決しうるものであることを発見した。

すなわち、従来より、結晶性アルミノシリケートをアルカリ土類金属イオンで置換することは広く知られており、通常はプロトン(H⁺)度の結晶性アルミノシリケートにアルカリ土類金属イオンをイオン交換により置換する方法が用いられる。

しかしながら、このイオン交換法では、アルカリ土類金属イオンを多量に置換せしめるのは困難であり、また多大な労力を要し、経済的でない。

ところが思ふべきことに、水素源は結晶性アルミノシリケートの合成時にホウ素およびアルカリ土類金属源を含有することにより極めて容易に

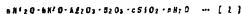
特開 62-105917 (5)

多量のアルカリ土類金属を含有させることができ、またアルミニウムに対して等重量以上にアルカリ土類金属イオンを含有させること、そしてさらにこのようにして得られる結晶品ゼオライト触媒がメタノールおよびまたはジメチルエーテルの酸化反応においてエチレンやプロピレン等のC₂-C₃低級オレフィンの選択的生成とカーボン生成の抑制、したがって触媒活性の持続性に優れていることを見出し、本発明を完成するに至った。

従来結晶性アルミノシリケートの製造にあたって製造原料中にアルカリ土類金属塩を共存せざると、結晶核子の配列が乱れ、結晶の成長が妨げられ高品質の製造ができやすいので避けられてきた。しかしながら、本発明者の研究によれば、結晶化問題としてナトラプロビルアンモニウム化合物を用い、ZSM-5 型結晶性アルミノシリケートを製造する際に、従来採用されていたよりも高いSiO₂/Al₂O₃比を採用することによって、アルミノシリケート結晶性原料中に于て多量の中

量およびアルカリ土類金属を存在させても何等の支障なく結晶性アルミノシリケートを得ることができ、しかもこの結晶性アルミノシリケートが予開せざるに優れた触媒活性を示すことを見出したものである。

すなわち本発明は第1に化合物のモル比で表わした組成が、



(式中、 n はアルカリ金属およびまたは本発明核子、 m はアルカリ土類金属、 a は0~2、 b は0.1~100、 c は12~3000、 x は0~30である。)

で表わされ、かつ下記の第1表に於けるX線回折パターンを有することを特徴とするアルカリ土類金属含有アルミノシリケートを提供するものである。

また本発明は第2にSiO₂/Al₂O₃モル比が12~2000、SiO₂/H₂Oモル比が1~1000、OH⁻/SiO₂モル比が0.02~10、H₂O/SiO₂モル比が1~2000、ナトラプロビルアンモニウム化合物/SiO₂モル比、

が0.01~3、アルカリ土類金属/Al原子比が0.03~200の組成を満足する原料を80~250℃の温度で水熱反応させることを特徴とする。化合物のモル比で表わした組成が、前記式[I]で表わされ、かつ下記の第1表に示されるX線回折パターンを有するアルカリ土類金属含有アルミノシリケートの製造方法を提供するものである。

さらに本発明は第3にメタノールおよびまたはジメチルエーテルを気相中で触媒と接触させて低級オレフィンを製造するにあたり、前記触媒として上記本発明の第1のアルカリ土類金属含有アルミノシリケートを用いることを特徴とする低級オレフィンの製造方法を提供するものである。

第 1 表	
格子距離d (Å)	相対強度
11.15 ± 0.15	強
10.91 ± 0.18	中
7.42 ± 0.10	弱
6.78 ± 0.10	中

第 1 表 (続き)

格子距離d (Å)	相対強度
6.38 ± 0.10	弱
5.97 ± 0.10	中
5.87 ± 0.10	中
5.56 ± 0.10	中
5.34 ± 0.10	中
5.08 ± 0.10	中
4.58 ± 0.12	中
4.34 ± 0.10	中
4.24 ± 0.10	中
3.93 ± 0.10	中
3.84 ± 0.07	強
3.81 ± 0.07	中
3.74 ± 0.07	中
3.70 ± 0.07	中
3.63 ± 0.07	弱
3.45 ± 0.05	中
3.42 ± 0.05	中
3.39 ± 0.05	中

表 1 表 (続き)

分子価相対 d (Å)	相対強度
2.24 ± 0.05	弱
3.04 ± 0.05	"
2.87 ± 0.03	"
2.01 ± 0.02	"
1.38 ± 0.02	"
組成: Cu-K α ; 線長 1.5418 Å	

なお、相対強度は格子価総数11.15 ± 0.15人の強度を100%として、次のように決定した。

強: 70 ~ 100 %

中: 40 ~ 70 %

弱: 0 ~ 40 %

本発明の第1のアルカリ土類金属含有アルミノポロシリケートは、従来公知の5~6人の群れ様を有するゼオライト様とX線回折パターンにおいては近似しているが、それに比べSiO₂/Al₂O₃比およびアルカリ土類金属/Al比が共に高く、また無機酸性において区別される新風な物質である。

特に水ガラスおよびシリカゾルが好適に用いられる。次に、アルミナ類としてはアルミン酸ナトリウム、硫酸アルミニウム、硫酸アルミニウム、アルミナゾル、アルミナ等が使用できるが、アルミン酸ナトリウム、硫酸アルミニウム、硫酸アルミニウムが好ましい。

また、ホウ素類としてはホウ酸、ホウ酸アンモニウム、ホウ酸カリウム、ホウ酸ナトリウム、ホウ酸カルシウム、酸化ホウ素等が用いられる。

一方、アルカリ金属類としては、例えば水ガラス中の酸化ナトリウム、アルミン酸ナトリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、酸化ナトリウム、酸化カリウム等が用いられる。

さらに、アルカリ土類金属類としてはアルカリ土類金属の硫酸塩、プロピオン酸塩等の有機塩あるいは塩化物、硝酸塩等の無機塩などが用いられる。ここでアルカリ土類金属としては、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム等が挙げられ、特にカルシウム、ストロンチウムが好ましく、次いでマグネシウムが好ましく、バリ

特開昭62-105917 (6)

る。また、本発明の第2のアルカリ土類金属含有アルミノポロシリケートの製造方法は結晶製造時に、原料中にホウ素およびアルカリ土類金属塩を含有させる点で従来品と区別され、しかも得られる製品の触媒性能も従来公知のものとは異なる。

本発明の第1におけるアルカリ土類金属含有アルミノポロシリケートは別風な構造の微細体であり、様々な方法により製造することができ、特に本発明の第2の方法により製造したものが好ましい。

すなわち、通常のゼオライト触媒の製造の際に用いられるシリカ類、アルミナ類およびアルカリ金属類の他に、水合生成時にホウ素類およびアルカリ土類金属類を予め添加しておく、これを水溶液中で水熱反応させる。この場合、水性媒体中には有機アルミン類などの結晶化阻害剤、とりわけテトラプロピルアンモニウム化合物を添加することが好ましい。

ここでシリカ類としては、水ガラス、シリカゾル、シリカゲルあるいはシリカ凝集が使用でき、

ウムは、触媒活性の発現に高純度を必要とする傾向がある。このアルカリ土類金属類としては具体的に硫酸マグネシウム、硫酸マグネシウム、硫酸マグネシウム、硫酸カルシウム、硫酸ストロンチウム、硫酸バリウム等が挙げられ、これらを単独あるいは混合して用いれば良い。

結晶化阻害剤としては具体的には酸化テトラエーロプロピルアンモニウム、酸化テトラエーロプロピルアンモニウム、酸化テトラエーロプロピルアンモニウム、トリエーロプロピルアンモニウム、テトラエーロプロピルアンモニウムの混合物、水酸化テトラプロピルアンモニウムなどがあり、特に酸化テトラエーロプロピルアンモニウムが好ましい。

水熱反応を行なう反応混合物の組成は、次のような割合で混合する。

SiO₂/Al₂O₃ (モル比): 10~3000、さらに好ましくは40~1000

特開特 62-105917 (7)

$\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ (モル比) : 1~1000, さらに好ましくは 1~100

OH^-/SiO_2 (モル比) : 0.02~10, さらに好ましくは 0.05~0.5
(但し、有機塩基からの水酸イオンを除く。)

$\text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ (モル比) : 1~2000, さらに好ましくは 10~500

テトラプロピル
アンモニウム化合物/ SiO_2 (モル比)

: 0.01~3, さらに好ましくは 0.02~0.4

アルカリ土類金属/ B_2 (原子比)

: 0.03~200, さらに好ましくは 0.4~8

上記組成の組成を有する混合物を得るために、前述の各化合物を加え、さらに必要に応じて溶媒、界面剤、触媒等の種あるいはアルカリ金属の水酸化物を添加して所定の pH 以下の適当な液に調整する。

このようにして得られた混合物を、常圧下または加圧下で 80~300 °C、好ましくは 150~180 °C

で約 1~200 時間、好ましくは 5~50 時間加熱し、一般には加熱履歴として水熱反応せしめればよい。

反応生成物は必ずしも過心分離により分離し、水洗により余剰のイオン性物質を除去した後乾燥、焼成する。

このようにしてアルカリ土類金属を含む結晶性アルミノポロシリケートが得られるが、この結晶性アルミノポロシリケートはアルカリ金属塩化物及びアルカリ土類金属塩化物を含んでおり、溶媒により、例えば溶媒や酸、触媒等の濃度や、pH、触媒等の有無を用いてイオン交換させるか否しくはアンモニウム化合物を用いてイオン交換させた後乾燥することによって、プロトン (H⁺) で置換された水素型の結晶性アルミノポロシリケートに変換することができ、この場合、アルカリ金属はその一部又は全部がプロトン (H⁺) で容易に置換されるが、アルカリ土類金属はその一部しかプロトン (H⁺) で置換されない。

従来公知のアルカリ土類金属で置換されたアルミノシリケートは水素型又はアルカリ金属型アル

ミノシリケートにイオン交換法によりアルカリ土類金属イオンを導入したものであり、この場合には導入されたアルカリ土類金属イオンはイオン交換法によって所定水素型等に変換することができ、本発明方法で得られたアルミノポロシリケートと区別する。換言するならば、本発明方法で得られたアルミノポロシリケート中のアルカリ土類金属の少くとも一部は従来公知のアルカリ土類金属含有アルミノシリケートに比べて強く結合している。

このようにして前記式 [I] で表わされる組成を有し、5~6 Å の層孔構造を有し、かつ前記第 1 層に示される X 置換基パターンを有する本発明の第 1 のアルカリ土類金属含有アルミノポロシリケートが得られる。

このものは、α-ヘキサンあるいはγ-メチルペンタンのような直鎖状または環状に分類したパラフィンに吸着するが、2,2,4,4-ジメチルブタンは吸着せず、通常の 228-5 型ゼオライトとほぼ同様の 5~6 Å 程度の層孔径および吸着容量である。

本発明方法で得られた上記の結晶性アルミノポロシリケートをメタノール及び/又はグリノールから低級オレフィンを製造する触媒として使用するには、アルカリ金属の全部若しくは大部分及びアルカリ土類金属の一部分をプロトン (H⁺) で置換した水素型とするのが通常である。

この変換は公知のイオン交換技術を利用してアンモニウム化合物の水溶液、例えば塩化アンモニウム水溶液で処理してアルカリ金属イオンをアンモニウムイオンで交換し、しかる後乾燥によってアンモニウムを追い出すことにより、あるいは該塩化水溶液水溶液等で処理することによりプロトン型に変換することも可能である。アンモニウム水溶液又は塩化水溶液で処理した後、充分水洗を行い、乾燥し、焼成する。この焼成は例えば 300~700 °C の温度で 1~100 時間処理することによって達成される。

換言したように、ここでアルカリ金属イオンはその一部又は全部がプロトン (H⁺) に変換されるが、アルカリ土類金属イオンは結晶内に残存して

特開昭62-105917(B)

おり、その無活性態に備えて特選的な熱量を及ぼしてあり、公知のイオン交換法によりアルカリ土類金属を脱離した場合とは異っている。

次にこのようにして得られた本発明の第1のアルカリ土類金属含有アルミノポロシリケートを無炭として用いてメタノールおよび/またはジメチルエーテルから低級オレフィンを製造する本発明の第3について述べる。

ここで上記本発明の第1のアルカリ土類金属含有アルミノポロシリケートを無炭として用いる場合、そのままの形で使用してもよく、あるいは所望により適当な固形、例えば結晶、カオリン、アルミナ、シリカ、シリカ・アルミナ等と混合し、成型して用いることもできる。

なお、本発明の第1のアルカリ土類金属含有アルミノポロシリケートは、オレフィンの製造のみならず、分解、異性化、アルキル化、重合等の触媒として利用することもできる。

メタノールおよび/またはジメチルエーテルの酸化反応は、これら原料をガスとして供給し、還

体である触媒と充分接触させ得るものであればどんな反応形式でもよく、固定床反応方式、流動床反応方式、移動床反応方式等があげられる。

反応は広い範囲の条件で行なうことができる。例えば反応温度300～650℃、停留時間空間速度0.1～200 hr⁻¹、圧力は1～100 bar⁻¹、全圧力0.1～100 気圧、好ましくは0.5～10 気圧の条件下で行なうことができる。原料は水蒸気あるいは不活性ガス、例えば窒素、アルゴン等と希釈して触媒上に供給することも可能である。

本発明の第3の方法において、生成物の配列は水素置換、炭化水素、炭化原料から成り、反応条件を適当に規定することにより炭化水素中のエチレン、プロピレン等の低級オレフィンの割合を高めることができる。水素置換および炭化水素生成物は公知の方法によって互いに分離、精製される。

本発明の第3の低級オレフィンの製造方法においては、メタノールもジメチルエーテルも共に固相原料であるので選択性の計算にあたってはメタノールから生じたジメチルエーテルは未反応原料

とみなしてよい。

本発明方法であるメタノール及び/又はジメチルエーテルからの低級オレフィンの合成反応は発熱反応であり、反応系の温度は自然に上昇するので、反応を高温で行わせることに特にエネルギー消費の面で問題はなく、むしろ反応系の温度制御が低温に偏つて容易であり、且つ反応速度が増大するので小さい反応器を採用しうる利点もある。しかしながら、反応器の材質、例えばステンレス鋼の例で650℃以上の高温の採用は問題があり、更に650℃以上の高温では反応系中に存在する水蒸気に基づく触媒結晶の崩壊の問題も考えらるるので実際に採用される反応温度の上限は650℃程度に制限される。

本発明のアルカリ土類金属含有アルミノポロシリケートにおいて、ホウ素イオンはアルミニウムイオンと同様に、ゼオライトの主要骨格成分であるケイ素の一部と置換している。このことは以下のX線回折、IR、質量分析の測定および高角度ブラッグ分析によるホウ素の定量分析から証明する。

ことができる。

ゆえに、このことは本発明のアルカリ土類金属含有アルミノポロシリケートについて、ケイ素がアルミニウムイオンだけでなく、それよりもイオン半径の小さなホウ素イオンで置換されていることに起因する(804)面の面間解のばらつきによって確認される。

すなわち、原料としてマービル社の特許(米国特許第1,402,981号明細書の図面例3)に従って、SiO₂/Al₂O₃モル比を変えて調製したZSR-5を測り、これらの原料に内蔵標準として用いるZSR-99のケイ素を充分確立し、この生成物のX線回折ピーク、特に(804)面に近く2θが45.8度付近のピークを、ケイ素の(220)面のピーク2θ=47.3度と対比させながら正確に読み取る。(804)面に近くピーク位置をSiO₂/Al₂O₃モル比と対比させて測定した結果、ZSR-5ではケイ素よりもイオン半径の大きいアルミニウム含量が増えるに従って、すなわちSiO₂/Al₂O₃モル比が低下するにつれて、(804)面のピーク位置が低角

特開2003-105917(9)

度にずれ、面間隔が広がっていることが確認される。

したがって、ケイ素よりもイオン半径の小さいホウ素では(104)面のピークが深角度にならず、逆に面間隔は狭まることが予想される。

そこで SiO_2/Al_2O_3 モル比100、 CaO/SiO_2 モル比0.028と同一仕込み組成で調製したカルシウム含有アルミノシリケートと、さらにこの仕込み組成に SiO_2/Al_2O_3 モル比10でホウ素を用いて合成した本発明のカルシウム含有アルミノシリケート（後記する調製例1のもの）の(104)面に互くピーク値2θを比較したところ、前者では45.02度であるが、後者のカルシウム含有アルミノシリケートでは45.24度と高角度になれていることがわかった。したがって、ケイ素よりもイオン半径の小さいホウ素イオンがゼオライト骨格のケイ素と置換して面間隔をせばめていることが理解される。

また、この種の調湿を有する結晶性シリケートの場合、ケイ素を置換する元素の量が増える

と、結晶の対称性は単斜晶系から斜方晶系に変化する。単斜晶系と斜方晶系との違いは、X線回折ピークにおいて、斜方晶系では2θが24.5度付近と28.2度付近のピークがそれぞれ1本であるのに対し、単斜晶系ではそれぞれ2本に分産することによって識別される。本発明のカルシウム含有アルミノシリケート（後記する調製例5のもの）では、ホウ素を用いずに同一仕込み組成で合成した高シリカ・カルシウム含有アルミノシリケートが単斜晶系を示すのに対し、斜方晶系を示した。このことより、ホウ素イオンがアルミニウムイオンと同様にケイ素の一部と置換していることが理解される。

さらにゼオライト骨格のケイ素の一部がホウ素で置換されると結晶面に対応する吸着水のH₂O吸着量が増加する。本発明のカルシウム含有アルミノシリケート（後記する調製例5のもの）の100℃でのH₂O吸着量は第3表に示した如く、0.71g/gである。一方、ホウ素を用いずに同一仕込み組成で合成したカルシウム含有アルミノ

シリケートの100℃でのH₂O吸着量は0.56g/gである。したがって、本発明のカルシウム含有アルミノシリケートによれば第3表から明らかに結晶面に対応する吸着水のH₂O吸着量が増加しており、前述のX線回折結果と併せて、骨格置換されたホウ素によるものであることが判る。

また、ホウ素の存在は低価格化に示される如く高純度プラズマ分析結果よりも明らかである。

次に本発明のアルカリ土類金属含有アルミノシリケートの吸着性について調べると、ヘキサメチルシリコン油の吸着量あるいは3-メチルペンタンの吸着量または強かに分散したパラフィン吸着量、2,2-ジメチルプロパンは吸着しないという特殊な形状選択性を有する。

したがって、本発明のアルカリ土類金属含有アルミノシリケートはエリオナイトやオレファイトのような小孔ゼオライトと、ファージャイト型のXおよびY型のような大孔ゼオライトの中間の孔長を有する第Ⅱゼオライトと考えら

れる。

【発明の効果】

本発明の第1のアルカリ土類金属含有アルミノシリケートは、通常のイオン交換では達成されない多量のアルカリ土類金属を含有し、しかもホウ素で骨格置換した全く新構造の吸着性ゼオライトである。このものは吸着をはじめ貯蔵など様々な用途に用いることができる。

本発明の第2によればこのようなアルカリ土類金属含有アルミノシリケートを単一で製造することができる。

また、このようにして得られる本発明の第1のアルカリ土類金属含有アルミノシリケートは熱安定性に優れており、100℃程度の熱処理においてもその構造に変化はない。それ故、実用材料としての用途や再生の際にも極めて好都合である。

しかも、本発明の第1のアルカリ土類金属含有アルミノシリケートを結晶として用いる本発明の第3によれば、高温での結晶上へのカーボン

特開 2003-375666 (10)

生成および CO、CH₄ への分解が促進され、メタノールおよび/またはジメチルエーテルから長期安定した状態にて高選択率、高収率でエチレン、プロピレン等の低級オレフィンを製造することができる。

したがって、本発明は石油精製、石油化学工業の分野において幅広く、かつ有効に利用される。

【実施例】

次に、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はその要旨を越えない限りこれらに限定されるものではない。

調製例 1

臭化テトラ-*n*-プロピルアンモニウム (TPA 87) 0.11 g、硝酸アルミニウム水和物 2.28 g、ホウ酸 2.77 g および水酸化ナトリウム 1.71 g を順次、水 170 g に溶解し、次に、水ガラス (SiO₂ 38~51%, Na₂O 0.37~0.48%, 無水酸化カルシウム 0.1~0.2%) を加え、充分攪拌して水性ゲル混合物を得た。なお、原料の仕込み組成を第 3 表に示した。

次に、この水性ゲル混合物を 300±2 のオートクレーブに仕込み、自己圧下 180 °C で 16 時間、500 rpm で攪拌しながら水熱処理した。反応生成物は遠心分離器を用いて固相成分と溶液相に分け、固相成分は充分水洗を施し、更に 120 °C で約 7 時間乾燥した。

次に、空釜中 500 °C で約 5 時間処理した後、この組成物の #2 型ゼオライト 1 g に対して 5 倍塩化アンモニウム水溶液を 15±2 の割合で混合し、釜温で 1 時間攪拌した。その後空釜で充分水洗した後、120 °C で乾燥し、次いで 500 °C で約 3 時間空釜中で焼成を行ない、水素置に変換して H 型のカルシウム含有アルミノポロシリケートを得た。得られたアルミノポロシリケートは約 0.2 μm と微細なものであった。

この水素置アルミノポロシリケートの BET 比表面積および蛍光 X 線法による分析結果を図 4 表に示す。また、#2 型の X 線回折パターンを図 5 および第 1 図に示す。

調製例 2~9、12~14

調製例 1 において、原料の仕込み組成を図 3 表

に示した値にしたこと以外に調製例 1 と同様にしてアルカリ土類金属含有アルミノポロシリケートを得た。得られた #2 型ゼオライトの X 線回折パターンは第 2 表とほぼ同様のものであった。

なお、調製例 7~9、12~14 について水素置変換は微細器を用いて行なった。すなわち、#2 型ゼオライト 1 g に対して 0.8 倍の水素置変換液を 15±2 の割合で混合し、釜温で 24 時間処理した。

調製例 2~4、8、9、12~14 で得られた水素置アルミノポロシリケートの BET 比表面積および蛍光 X 線法による分析結果を図 4 表に示す。また、典型的な例として調製例 2 で得られたアルミノポロシリケートの走査電子顕微鏡写真を第 2 図に示す。結晶の大きさは 0.3 μm 程度と微細なゼオライトであることが理解される。さらに、調製例 5 で得られたアルミノポロシリケートの XRD 昇温脱離曲線を図 3 表 (a) に示す。また比較のため調製例 9 において、ホウ素を用いず、同一仕込み組成で合成したカルシウム含有アルミノシリケートの XRD 昇温脱離曲線を図 3 表 (b) に示す。

調製例 11、11

調製例 1 において、オートクレーブの代りに 500 ±2 の石英製容器を用い、常圧下で攪拌しながら原料の仕込み組成を図 3 表に示した値にしたこと以外に調製例 1 と同様にしてカルシウム含有アルミノポロシリケートを得た。得られた #2 型ゼオライトの X 線回折パターンは第 2 表とほぼ同様のものであった。

なお、調製例 11 について水素置変換は 0.8 規定の塩酸水溶液を用いて行なった。また、得られた水素置ゼオライトの BET 比表面積および蛍光 X 線法による分析結果を図 4 表に示す。

調製例 15

調製例 7 において、ホウ酸および無水カルシウムを加えず、原料の仕込み組成を図 3 表に示した値にしたこと以外に調製例 7 と同様にして水素置の ZSX-5 を得た。得られた ZSX-5 の BET 比表面積および蛍光 X 線法による分析結果を図 4 表に示す。

調製例 16

特開 62-105917 (11)

調整例 7 において、ホウ酸および希酸カルシウムを加えず、原料の仕込み組成を第 3 表に示した量にしたこと以外は調整例 7 と同様にして水素型の ZSM-5 を得た。

次に、常法によりカルシウムイオンでイオン交換を行なった。すなわち上記 ZSM-5 5g に対し 1N の CaCl_2 溶液を初めに 400ml 加え、濃縮コンデンサーを装着して 80℃ に調節したオイルバス中で脱液を行なった。約 3 時間ごとにデカンテーションにより交換液を抜き、新しい交換液を 300ml 加えた。この操作を 20 回繰り返した後、 Ca^{2+} イオンが認められなくなるまでよく水洗、伊通し、乾燥後 500℃ で 3 時間焼成を行なってカルシウム交換 ZSM-5 を得た。カルシウムのイオン交換率は原子比分析法による分析結果より 45% であった。

調整例 17

調整例 7 において、ホウ酸および希酸カルシウムを加えず、原料の仕込み組成を第 3 表に示した量にしたこと以外は調整例 7 と同様にして水素型の ZSM-5 を得た。

次に、特開 62-133223 号のセオライト特許を参考にしてカルシウム活性化を行なった。すなわち希酸カルシウム 4.5g を水 200ml に溶解した液に上記 ZSM-5 5g を加え、濃縮コンデンサーを装着して 80℃ に調節したオイルバス中で 4 時間脱液を行なった。水洗、乾燥後 500℃ で 3 時間焼成を行なってカルシウム活性 ZSM-5 を得た。得られたカルシウム活性 ZSM-5 の BET 比表面積および蛍光 X 線法による分析結果を第 4 表に示す。

調整例 1 ~ 14、比較例 1 ~ 3

調整例 1 ~ 17 で得られたゼオライト粉末を圧力 400 kg/cm² で打錠し、これを脱粉して 12 ~ 14 メッシュにそろえたものを 2cc を内径 10mm の石英製の反応管に充填した。次いで重炭酸マグネシウムを 40g/hr の速度で焼化源に戻り、400 g/min で流れてくる内蔵標準ガスであるアルゴンガスと混合して経常流で反応管に戻り、320 ~ 600℃ で反応を行なった。反応は 320℃ で開始し、2 時間ごとに段階的に 600℃ まで昇温していく方法により行なった。

表 2 流 (続き)

担持物担持量 (A)	相対強度
0.01	14.7
0.05	19.8
0.08	11.8
0.50	14.3
0.53	4.0
5.00	7.5
4.50	8.0
4.34	9.5
4.24	11.8
3.97	8.7
3.82	81.0
3.70	43.7
3.62	29.5
3.45	7.5
3.43	8.7
3.23	9.8
3.23	5.2
3.03	7.8

また、生成物の分析はガスクロマトグラフを用いて行なった。結果を第 5 表に示す。更に、調整例 2、4、5、7、8、9、10、12、13、14 および比較例 1、2 で得られた結果の詳細を第 6 表 ~ 第 17 表にそれぞれ示す。

第 5 表 ~ 第 17 表より、本発明の方法で得られたアルゴンガス中の成分が比較例のゼオライト結晶に比べ、高いエチレンとプロピレン収率を有すること及び高炭化領域でも劣化せず高い触媒活性を維持し、 CO 、 CO_2 及びメタンへの分解が少なく、また、カーボン生成の原因と考えられる芳香族の生成が少なく、触媒上へのカーボン析出を抑制していることが理解される。

担持物担持量 (A)	相対強度
11.08	100
8.85	88.3
7.42	2.5
6.68	7.1

特開昭62-105917 (12)

第 2 表 (続き)

格子間距離 d (Å) 相対強度

2.67	12.7
2.00	7.1
1.98	7.1

照射: Cu-K α ; 波長: 1.5418 Å* $d = 11.08$ (Å) に相当する強度を100 として
算の相対強度

第 3 表

No.	Calceld SP-36 (g)	Ag(NO ₃) ₃ 9 H ₂ O (g)	H ₂ SO ₄ (g)	NaOH (g)	TPABr (g)	アルカリ土類化合物		水 (g)	温度 (°C)	時間 (hr)
						種類	(g)			
調整例 1	20	1.29	9.77	1.71	9.11	Ca(CH ₃ COO) ₂ ・2H ₂ O	1.34	170	150	18
" 2	"	"	1.09	"	"	"	"	"	"	"
" 3	"	"	9.84	"	"	"	"	"	"	"
" 4	"	"	9.67	"	"	"	"	"	"	"
" 5	"	1.14	1.09	1.22	"	"	"	"	"	"
" 6	120	2.20	3.76	4.86	"	"	2.88	127	"	"
" 7	80	1.14	1.09	1.33	"	"	1.34	170	"	"
" 8	120	"	3.76	4.86	"	"	2.88	127	"	"
" 9	90	0.23	1.09	0.97	"	"	1.31	170	"	"
" 10	"	2.20	"	2.98	"	"	"	100	160	"
" 11	"	"	0.34	1.71	"	"	"	"	325	"
" 12	120	4.50	1.76	8.47	"	5r(C ₆ H ₅ COO) ₂ ・1/2H ₂ O	3.24	127	150	15
" 13	"	2.20	"	4.66	"	H ₂ (C ₆ H ₅ COO) ₂ ・4H ₂ O	3.27	"	"	"
" 14	"	9.59	"	4.47	"	Na(CH ₃ COO) ₂	1.93	"	"	"
" 15	90	1.14	—	1.35	"	—	—	170	"	"
" 16	"	6.75	—	1.20	"	—	—	"	"	"
" 17	"	2.78	—	1.31	"	—	—	"	"	"

特開昭 62-105917 (13)

表 4

例 号	比表面積 (m^2/g)	分 析 値					R/LP NO
		$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (モル比)	SiO_2 (wt%)	Al_2O_3 (wt%)	Na_2O (wt%)	trace	
実例 1	317.6	88.2	0.26	0.54	—	—	Co
2	342.1	100.0	0.12	0.87	—	—	—
3	353.6	96.1	0.26	1.63	—	—	—
4	308.7	104.4	0.17	0.89	—	—	—
5	328.3	104.2	0.18	0.39	—	—	—
6	322.8	978.0	0.26	0.54	—	—	—
10	326.3	113.3	0.14	0.84	—	—	—
11	335.0	120.0	0.12	0.51	—	—	—
12	360.7	103.5	0.22	2.14	—	—	Si
13	345.5	105.1	0.16	0.21	—	—	Na
14	327.0	101.0	0.12	1.21	—	—	Na
15	384.1	106.3	0	0	—	—	—
17	359.0	91.8	0	0.12	—	—	Co

* アルカリ土類金属の酸化物を示す。

表 5

例 号	担持地	仕 込 み モ ル 比				反応温度 ($^{\circ}\text{C}$)	有効触媒率 (%)	選 択 性 (%)				
		$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$	M	$\text{Na}_2\text{O}/\text{Fe}_2\text{O}_3$			エチレン	プロピレン	ブテン	C_4H_8	C_4H_{10}
実例 1	実例 1	100	10	Co	0.025	530	100	10.3	40.2	18.1	40.1	78.2
2	2	100	20	—	—	540	100	18.6	42.3	18.3	39.5	79.3
3	3	100	40	—	—	530	100	21.6	41.0	14.5	32.8	77.1
4	4	100	60	—	—	530	100	18.3	45.7	13.9	32.8	78.8
5	5	200	20	—	—	530	100	17.3	42.1	14.4	32.6	77.9
6	6	200	20	—	—	597	100	15.3	45.3	21.3	38.2	80.9
7	7	200	20	—	—	597	100	18.7	44.7	17.8	33.4	81.9
8	8	600	20	—	—	597	100	17.2	42.4	17.4	40.2	78.8
9	9	1000	20	—	—	597	100	16.3	41.3	17.7	41.3	79.9
10	10	100	20	—	—	540	100	16.1	45.3	18.6	35.4	79.3
11	11	180	60	—	—	530	100	15.9	44.6	17.4	40.4	77.6
12	12	180	20	Si	—	530	100	10.7	43.7	18.6	34.4	73.0
13	13	200	20	Fe	—	530	100	18.3	43.1	13.8	33.1	80.4
14	14	100	20	Ba	0.047	530	100	15.4	31.5	12.7	46.9	80.5
比較例 1	15	200	—	—	—	500	100	14.3	31.0	11.4	44.4	80.8
2	16	200	—	Ca	イオン交換法	540	99.6	11.7	29.8	6.8	43.6	80.7
3	17	80	—	—	—	530	100	12.9	19.1	10.1	31.3	82.1

特開昭 62-105017 (14)

- *1 アルカリ土類金属の鹽化物を示す。
 *2 ジメチルエーテルを炭酸原料とみなした転化率を示す。
 *3 ジメチルエーテルを炭酸原料とみなし、それ以外の全生成物に対するカーボンの選択率を示す。
 *4 エチレン、プロピレンの選択率の合計
 *5 エチレン、プロピレン、ブテンの選択率の合計

第 5 表 (実施例 2) 反応温度と選択率

		反 応 温 度 (°C)					
		420	490	530	540	550	550
メタノール転化率 (%)		91.5	100	100	100	100	100
有効炭化率 (%)		65.5	100	100	100	100	100
選 択 率	CO + CO ₂	0	0	0.03	0.04	0.19	0.70
	CH ₄	0.20	0.41	0.72	0.80	0.90	2.20
	C ₂ H ₄	1.00	10.01	15.29	10.63	17.21	21.54
	C ₂ H ₆	0	0	0	0	0	0
	C ₃ H ₆	79.61	39.45	62.21	62.90	62.41	60.07
	C ₃ H ₈	0.39	1.08	1.05	1.02	0.89	0.81
	C ₄ H ₈	17.41	22.81	10.45	10.70	17.74	16.53
	i-C ₄ -n-C ₄	2.70	1.00	1.37	1.22	1.10	0.79
	C ₅ H ₁₀	10.04	0.11	0.21	0.04	0.07	2.20
	C ₅ H ₁₂	0	0	0	0	0	0
	B.T.L.	1.07	2.55	4.10	0.80	0.50	0.03
	その他	25.20	13.08	10.50	0.04	0.74	0.12
(%)	C ₂ + C ₃	30.01	49.44	57.50	50.52	50.02	62.55
	C ₂ + C ₃ + C ₄	40.22	72.25	70.05	70.27	77.35	77.00

特開 62-105917 (15)

第 7 表 (実施例 4) 反応温度と選択率

		反 応 温 度 (°C)					
		449	498	539	548	558	598
メタノール転化率 (%)		85.5	100	100	100	100	100
有効転化率 (%)		82.9	100	100	100	100	100
選 択 率 (%)	$CO + CO_2$	0	0	0	0	0.12	0.77
	C_2H_6	0.41	0.97	0.97	0.91	0.30	2.32
	C_2H_4	2.21	11.27	17.28	18.21	18.07	22.98
	C_2H_2	0	0	0	0	0.39	6.51
	C_3H_8	29.08	60.61	62.98	62.96	62.41	62.11
	C_3H_6	0.31	1.18	1.17	1.14	1.00	0.83
	C_4H_{10}	17.20	22.89	19.72	18.75	17.62	16.35
	$i-C_4 + nC_4$	2.62	1.92	1.62	1.28	1.19	0.96
	C_5H_{12}	11.69	7.14	6.24	5.94	1.63	0.97
	C_5H_{10}	0	0.60	0.69	0.62	0.52	0.23
	B. T. X.	1.04	2.92	4.85	5.35	5.95	10.39
	その他	25.01	10.99	5.81	6.21	6.34	2.79
	$C'_2 + C'_3$	51.39	51.99	61.22	62.01	62.68	65.99
	$C'_2 + C'_3 + C'_4$	49.58	74.76	80.84	80.78	80.10	79.44

第 8 表 (実施例 5) 反応温度と選択率

		反 応 温 度 (°C)					
		459	498	537	546	556	587
メタノール転化率 (%)		81.3	100	100	100	100	100
有効転化率 (%)		8.2	100	100	100	100	100
選 択 率 (%)	$CO + CO_2$	0	0	0	0	0	0.26
	C_2H_6	0.04	0.62	0.06	0.72	1.68	
	C_2H_4	5.78	16.78	12.34	14.92	19.76	
	C_2H_2	0	0	0	0	0	
	C_3H_8	39.01	62.72	44.45	45.19	44.53	
	C_3H_6	6.59	0.82	0.05	0.05	0.70	
	C_4H_{10}	23.04	22.71	22.94	21.29	17.59	
	$i-C_4 + nC_4$	1.92	1.44	1.29	1.17	0.96	
	C_5H_{12}	11.64	7.05	6.02	5.90	1.30	
	C_5H_{10}	0	0	0	0	0	
	B. T. X.	2.16	2.92	3.13	3.62	8.88	
	その他	14.23	9.35	8.50	7.53	7.23	
	$C'_2 + C'_3$	45.69	54.51	56.79	58.29	63.62	
	$C'_2 + C'_3 + C'_4$	68.73	77.22	79.83	80.45	81.00	

特開 62-105917 (16)

表 9 度 (実例 7) 反応温度と選択性

		反応温度 (°C)					
		440	490	530	540	550	590
メタノール转化率 (%)		81.4	100	100	100	100	100
有角转化率 (%)		4.0	100	100	100	100	100
選択性 (%)	CO + CO ₂	0	0	0	0	0	0.27
	CH ₄		0.87	0.57	0.56	0.97	1.16
	C ₂ H ₆		9.58	11.82	13.80	15.12	19.71
	C ₂ H ₄		0	0	0	0	0
	C ₂ H ₂		37.37	44.33	45.02	45.28	44.78
	C ₃ H ₈		0.35	0.67	0.70	0.75	0.83
	C ₄ H ₁₀		18.43	20.86	20.25	19.59	18.77
	i-C ₄ +n-C ₄		1.48	1.12	0.90	0.82	0.74
	C ₅ H ₁₂		12.82	6.38	5.48	4.05	2.57
	C ₆ H ₁₄		0.12	0.10	0.09	0.08	0
	B.T.X.		1.32	2.35	2.48	2.94	5.85
	その他		22.87	11.70	10.75	10.16	7.74
C ₂ +C ₃			40.68	58.25	59.71	60.41	64.49
C ₂ +C ₃ +C ₄			89.58	77.10	78.96	78.91	81.28

表 10 度 (実例 8) 反応温度と選択性

		反応温度 (°C)					
		440	490	530	540	550	590
メタノール转化率 (%)		82.8	100	100	100	100	100
有角转化率 (%)		5.9	100	100	100	100	100
選択性 (%)	CO + CO ₂	1.63	0	0	0	0.04	0.10
	CH ₄	2.66	0.68	1.11	1.00	1.85	1.70
	C ₂ H ₆	0	0.05	0.14	0.91	11.28	13.75
	C ₂ H ₄	0	0	0	0	0	0
	C ₂ H ₂	1.89	39.02	82.92	44.90	44.94	44.80
	C ₃ H ₈	0	0.32	0.45	0.43	0.47	0.47
	C ₄ H ₁₀	0	19.27	20.35	20.27	19.84	17.30
	i-C ₄ +n-C ₄	0	1.54	1.02	0.94	0.74	0.82
	C ₅ H ₁₂	0	12.88	3.07	7.03	6.94	3.56
	C ₆ H ₁₄	0	0	0	0	0	0
	B.T.X.	0	1.24	2.35	2.72	3.93	5.82
	その他	84.22	24.42	14.80	13.05	12.24	10.02
C ₂ +C ₃		1.88	39.67	51.06	53.91	55.82	60.35
C ₂ +C ₃ +C ₄		1.88	58.34	71.41	74.10	75.78	71.71

特開昭 62-105917 (17)

第 11 表 (実施例 9) 反応温度と選択率

		反 応 温 度 (°C)				
		480	520	540	550	590
メタノール転化率 (%)		76.1	82.8	82.5	100	100
有 効 転 化 率 (%)		7.7	35.8	83.2	100	100
選 択 率 (%)	CO + CO ₂	32.01	16.61	6.16	2.04	1.17
	C ₂ H ₄	17.53	9.18	2.57	1.95	1.82
	C ₂ H ₆	6.97	6.75	2.96	4.75	11.67
	C ₂ H ₂	0	0	0.10	0.12	0
	C ₃ H ₆	6.47	14.70	29.18	37.67	45.72
	C ₃ H ₈	0	9.12	0.19	0.26	1.23
	C ₄ H ₆	0	5.05	16.71	18.73	19.58
	i-C ₄ H ₁₀ + n-C ₄	0	0.21	0.60	0.68	0.53
	C ₅ H ₁₀	0	8.80	12.35	13.84	6.08
	C ₅ H ₁₂	0	0	0	0	0
	0-T-X-	0	0.07	0.48	1.22	3.99
	その他	48.12	44.70	20.72	10.63	11.21
C ₂ H ₄ + C ₂ H ₆		1.54	15.45	32.98	62.92	54.20
C ₂ H ₄ + C ₂ H ₂		1.54	20.50	48.78	61.35	72.87

第 12 表 (実施例 10) 反応温度と選択率

		反 応 温 度 (°C)					
		440	480	520	540	550	597
メタノール転化率 (%)		100	100	100	100	100	100
有 効 転 化 率 (%)		100	100	100	100	100	100
選 択 率 (%)	CO + CO ₂	0	0	0	0	0	0.54
	C ₂ H ₄	0.18	0.47	0.63	0.85	1.07	2.20
	C ₂ H ₆	5.94	12.10	19.34	19.09	16.84	23.44
	C ₂ H ₂	0	0	0	0.30	0.39	0.80
	C ₃ H ₆	36.37	39.80	43.08	43.32	43.41	41.67
	C ₃ H ₈	1.57	1.54	1.41	1.36	1.28	1.06
	C ₄ H ₆	20.50	22.54	19.98	19.11	17.32	12.80
	i-C ₄ H ₁₀ + n-C ₄	3.82	2.16	1.48	1.39	1.20	0.97
	C ₅ H ₁₀	6.72	6.52	1.74	1.54	1.34	1.77
	C ₅ H ₁₂	0	0	0	0	0	0
	0-T-X-	2.81	3.73	5.58	8.21	6.91	11.42
	その他	13.29	16.00	6.72	7.79	7.15	2.20
C ₂ H ₄ + C ₂ H ₆		30.31	52.03	61.38	62.41	63.22	85.31
C ₂ H ₄ + C ₂ H ₂		62.81	75.57	80.38	80.52	80.85	79.17

特開 62-105917 (18)

第 13 表 (実施例12) 反応温度と選択率

		反 応 温 度 (°C)					
		420	430	520	540	550	560
メタノール収化率 (%)		81.1	100	100	100	100	100
有機収化率 (%)		32.2	100	100	100	100	100
選 択 率 (%)	CO + CO ₂	0	0.20	0.90	1.20	1.00	4.20
	C ₁ H ₄	1.11	0.87	1.41	1.70	1.50	2.40
	C ₂ H ₄	2.00	5.74	8.90	0.12	0.51	33.40
	C ₂ H ₆	0	0	0	0	0	0
	C ₃ H ₄	25.97	41.23	43.52	43.10	43.71	42.07
	C ₃ H ₆	0.23	0.00	0.00	0.56	0.52	0.46
	C ₄ H ₆	12.25	22.01	20.20	10.22	10.21	14.75
	i-C ₄ -n-C ₄	1.87	1.51	1.00	0.90	0.80	0.93
	C ₅ H ₄	8.50	10.04	7.74	7.37	6.00	3.00
	C ₅ H ₁₂	0	0	0	0	0	0
	B.T.X.	0.90	1.02	3.30	3.00	4.45	7.70
	その他	45.00	15.30	12.00	11.00	11.30	0.40
C ₁ + C ₂		26.05	46.97	52.50	52.81	50.02	55.55
C ₃ + C ₄ + C ₅		40.43	69.98	72.60	72.23	72.63	72.20

第 14 表 (実施例13) 反応温度と選択率

		反 応 温 度 (°C)					
		420	490	520	540	550	560
メタノール収化率 (%)		100	100	100	100	99.3	90.1
有機収化率 (%)		100	100	100	100	92.0	33.0
選 択 率 (%)	CO + CO ₂	0	0	0.22	0.00	2.91	12.80
	C ₁ H ₄	1.40	3.01	5.45	9.07	10.00	42.20
	C ₂ H ₄	8.20	12.30	13.80	11.00	7.70	2.70
	C ₂ H ₆	0	0.42	5.61	0.01	0.50	1.04
	C ₃ H ₄	22.87	30.74	32.31	33.20	17.92	2.07
	C ₃ H ₆	3.47	2.60	1.04	1.22	0.60	0
	C ₄ H ₆	20.94	17.51	14.70	12.87	9.02	0.20
	i-C ₄ -n-C ₄	5.73	2.55	1.40	0.97	0.40	0
	C ₅ H ₄	8.92	5.85	4.20	5.54	5.00	1.00
	C ₅ H ₁₂	0	0	0.14	0.11	0	0.20
	B.T.X.	9.22	10.72	12.00	12.90	8.70	0.20
	その他	10.11	10.30	11.30	10.00	31.72	37.03
C ₁ + C ₂		31.15	43.00	46.90	42.22	25.52	4.90
C ₃ + C ₄ + C ₅		51.80	60.50	60.70	55.90	42.94	5.14

特開昭 62-105917 (19)

表 15 炭 (実例例14) 反応温度と選択率

		反 応 温 度 (°C)					
		400	420	430	440	450	460
メタノール収化率 (%)		100	100	100	100	100	99.5
有効収化率 (%)		100	100	100	100	100	99.9
選 択 率 (%)	CO + CO ₂	0	0.20	6.95	1.51	3.51	11.89
	CH ₄	1.25	4.95	7.54	8.10	15.77	25.39
	C ₂ H ₆	8.57	14.09	16.37	14.17	11.98	8.78
	C ₂ H ₄	6.24	6.87	6.65	6.80	6.84	6.88
	C ₂ H ₂	23.22	20.88	31.40	31.35	27.68	14.67
	C ₃ H ₈	8.77	2.09	2.09	1.52	6.67	0.32
	C ₄ H ₁₀	20.94	17.07	19.67	19.21	16.59	5.94
	i-C ₄ H ₁₀	8.52	2.09	1.55	1.18	0.71	0.26
	C ₅ H ₁₂	6.08	5.70	3.41	3.27	3.61	6.81
	C ₅ H ₁₀	0	0.22	0.14	0.12	0.08	0
	B.T.X.	8.90	11.41	14.17	14.48	15.21	6.77
	その他	17.07	19.14	3.04	6.19	31.14	23.26
C ₂ H ₂ + C ₂ H ₄		31.70	24.69	40.85	45.72	36.97	21.45
C ₂ H ₂ + C ₂ H ₆		32.73	31.96	40.52	50.55	50.38	28.43

表 16 炭 (比較例1) 反応温度と選択率

		反 応 温 度 (°C)					
		400	420	430	440	450	460
メタノール収化率 (%)		100	100	100	97.8	79.2	
有効収化率 (%)		100	100	100	92.0	18.5	
選 択 率 (%)	CO + CO ₂	0	0	0	0.09	6.27	
	CH ₄	1.32	2.22	5.58	10.21	45.35	
	C ₂ H ₆	8.92	10.07	14.94	12.55	4.95	
	C ₂ H ₄	9.21	9.41	8.70	9.79	1.71	
	C ₂ H ₂	16.08	23.32	23.45	23.18	2.94	
	C ₃ H ₈	4.48	4.68	2.52	1.94	0	
	C ₄ H ₁₀	12.11	19.25	11.35	7.56	0.39	
	i-C ₄ H ₁₀	5.98	6.00	2.55	1.36	0	
	C ₅ H ₁₂	7.22	5.28	1.61	3.20	0.92	
	C ₅ H ₁₀	8.14	6.29	4.60	2.84	0.35	
	B.T.X.	14.05	15.27	15.29	14.11	9.18	
	その他	19.90	14.72	11.69	21.39	25.34	
C ₂ H ₂ + C ₂ H ₄		22.60	20.30	44.39	35.73	7.59	
C ₂ H ₂ + C ₂ H ₆		25.71	18.64	56.74	43.21	7.97	

表 17 炭 (比較例2) 反応温度と選択率

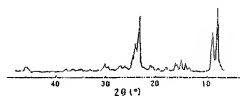
		反 応 温 度 (°C)					
		380	400	440	460	540	
メタノール収化率 (%)		99.1	100	100	100	99.3	
有効収化率 (%)		99.1	100	100	100	99.0	
選 択 率 (%)	CO + CO ₂	0	0	0	0.00	1.53	
	CH ₄	0.27	0.98	0.79	3.21	9.95	
	C ₂ H ₆	8.89	8.72	8.12	12.09	11.70	
	C ₂ H ₄	9.12	9.11	9.17	9.58	6.58	
	C ₂ H ₂	11.18	18.20	27.62	36.75	26.23	
	C ₃ H ₈	1.59	1.47	1.81	0.99	0	
	C ₄ H ₁₀	13.21	17.91	18.84	17.59	8.77	
	i-C ₄ H ₁₀	10.54	6.31	6.61	2.68	1.07	
	C ₅ H ₁₂	5.23	5.10	6.98	1.04	2.43	
	C ₅ H ₁₀	19.29	8.83	8.05	5.14	3.29	
	B.T.X.	7.54	7.91	5.00	12.43	10.76	
	その他	39.74	24.28	19.78	5.07	17.89	
C ₂ H ₂ + C ₂ H ₄		29.80	25.92	35.76	49.44	40.80	
C ₂ H ₂ + C ₂ H ₆		31.70	42.03	55.50	57.02	48.67	

特開 62-105917 (20)

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の調整例1で得られたH₂型のカルシウム含有アルミノボロシリケートのX線回折パターンであり、第2図は本発明の調整例2で得られたカルシウム含有アルミノボロシリケートの結晶構造を示す走査電子顕微鏡写真であり、第3図(a)は本発明の調整例5で得られたカルシウム含有アルミノボロシリケートのH₂吸着量を示すグラフであり、第3図(b)は本発明の調整例5において、酸素を用いず、同一仕込み組成で合成したカルシウム含有アルミノボロシリケートのH₂吸着量を示すグラフである。

第1図



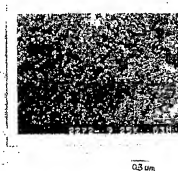
特許出願人 工業技術院長 署名 通

指定代理人 工業技術院化学技術研究所

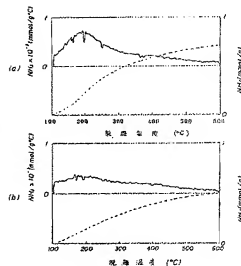
署名 向



第2図



第3図



特開昭62-105917(21)

手 続 補 正 書 (自発)

61化特第364号
昭和61年 3月11日



特許庁長官 宇 賀 浩 郎 殿

1. 事件の表示 昭和60年特許第245435号
2. 発明の名称 アルカリ土類金属含有アルミノキシナート、その製造方法およびそれを製造する装置オレフィンの製造方法
3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 東京都千代田区千代田1丁目1番1号

代 表 人 (114) 工業技術院長 寺々刀 道

4. 指定代理人

住 所 〒305 茨城県水戸市南町1丁目

代 理 人 (0033) 北平洋行株式会社 東 方 部



5. 補正命令の日付 昭和 年 月 日 (日付)

(送 達 日 昭和 年 月 日)

6. 補正により増加する発明の数 0

7. 補正の対象 明細書の「発明の詳細な説明」全部

8. 補正の内容

本発明明細書中に於いて、次の通り補正します。

- (1) 第35頁下から第 8 行の「ホウ酸3.77g かよび…」を「ホウ酸3.77g、硫酸カルシウム1.34g かよび…」に訂正します。
- (2) 第45頁第4表中の第2～3行の「B₂O₃ (wt%)」を「B (wt%)」に訂正します。
- (3) 第45頁第4表中の第2～3行の「MO₂ (wt%)」を「M (wt%)」に訂正します。

